

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032878

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
H01B 1/12

(21)Application number : 04-193814

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 21.07.1992

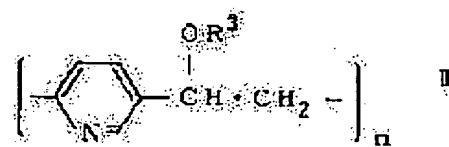
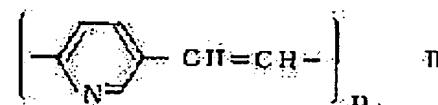
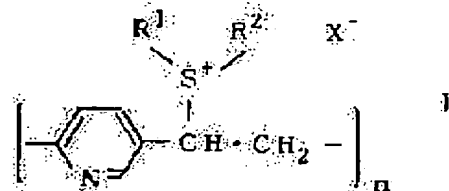
(72)Inventor : TAKAHASHI HIROSHI
TAKEUCHI MASATAKA
YASHIMA HIDEO

(54) POLY@ (3754/24) PYRIDINE-2,5-DIYL VINYLENE) POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer providing an electrically conductive polymer capable of performing p-type and n-type doping, suitable as conductive material, semiconductor, optical material, etc., by eliminating a substituent group of a specific polymer.

CONSTITUTION: For example, isocinchomeronic acid as raw material is esterified, halogenated and made into sulfonium chloride to give a sulfonium salt, which is reacted with a water-soluble base in an aqueous solution and polymerized to give a polymer of formula I (R1 and R2 are 1-10C alkyl chain with the proviso that R1 and R2 may be linked to C in a cyclic state; X is halogen; (n) is ≥ 10). The polymer is heated to 100-400° C in an inert atmosphere and sulfonium base at the α -position is eliminated to give the objective polymer having a repeating unit of formula II. When the polymer of formula I is slowly reacted with an excessive amount of a monohydric alcohol at $\leq 50^\circ$ C under normal pressure for many hours, converted into an organic solvent soluble type precursor of formula III (R3 is 1-10C alkyl chain) and used, the utility region of the objective resistance can be further widened.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3161058

[Date of registration]

23.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32878

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 61/12

H 0 1 B 1/12

識別記号

NLJ

庁内整理番号

8215-4J

Z 7244-5G

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-193814

(22)出願日 平成4年(1992)7月21日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 高橋 浩

東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和

電工株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 武内 正隆

東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和

電工株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 八島 秀夫

東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和

電工株式会社総合技術研究所内

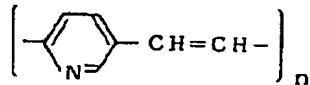
(74)代理人 弁理士 寺田 實

(54)【発明の名称】 ポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)重合体及び製造法

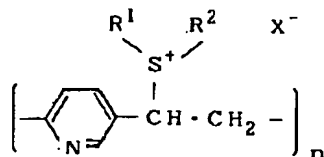
(57)【要約】 (修正有)

【目的】ポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)及びその α -スルホニウム塩または α -アルコキシ体からの脱離反応による製造法の提供。

【構成】式



(式中、 n は10以上の整数。)を繰返し単位とするポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)重合体。同重合体に電子受容性または供与性物質を添加した導電性重合体。上記ポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)重合体は、



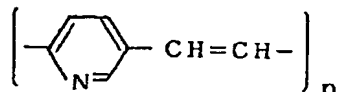
(式中、 R^1 , R^2 は $\text{C}1 \sim 10$ のアルキル基、 X はハロゲン)の重合体の置換基の脱離により合成される。

【効果】 p 型及び n 型ドーピングが可能な導電性高分子が得られる。さらにこの得られた高分子は、前駆体高分子が溶媒に可溶なため、成膜が容易であり、導体、半導体、光学材料、帯電防止材料等、機能性材料として、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、トランジスタ等、への応用が可能。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式

【化 1】



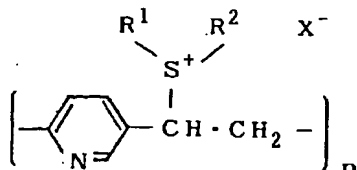
(式中、 n は10以上の整数。)を繰返し単位とするポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)重合体。

【請求項 2】 請求項 1 の重合体に電子受容性物質が添加されていることを特徴とする導電性重合体。

【請求項 3】 請求項 1 の重合体に電子供与性物質が添加されていることを特徴とする導電性重合体。

【請求項 4】 式

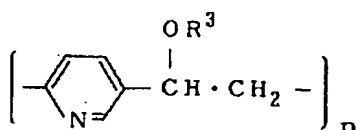
【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 は異なっても同一でもよく、炭素数が1~10のアルキル鎖を示し、また R^1 と R^2 は炭素原子で環状に連結していてもよい。 X はハロゲン原子を示す。 n は10以上の整数。)で表される重合体の置換基の脱離によって合成することを特徴とする、請求項 1 のポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)の製造方法。

【請求項 5】 式

【化 3】



(式中の R^3 は炭素数1~10のアルキル鎖を示す。 n は10以上の整数。)で表される重合体の置換基の脱離によって合成することを特徴とする、請求項 1 のポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特徴ある物理的・電気化学的特性を有し、それによって広範な分野での機能性材料に用いることができ、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、OPC電極、修飾電極、エレクトロクロミックデバイス、有機太陽電池、有機トランジスタ等各種デバイスに有用である新規なバイ共役系導電性高分子とその合成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】バイ共役系導電性高分子には、ドーピング等によって酸化され正孔が電気伝導の主役を演じるp型有機導電体と、ドーピング等によって還元され電子が電気伝導の主役を演じるn型有機導電体がある。前者の

例は数多くあり、研究・開発が進んでいるが、後者の例は極めて少ない。電子導体であるn型有機導電体は、電子輸送層として利用でき、発光素子、OPC電極等の広範な用途が期待されるだけに開発が切望されているのである。

【0003】シンセティック メタルズ、25巻(1988)103-107頁に開示されているポリ-2, 5-ピリジンジイルは数少ないn型有機導電体の例である。n型有機導電体の材料としてピリジン環を導入すると、環中の窒素原子が電子吸引性であるため、n型電導になりやすいと言われている。しかし、ポリ-2, 5-ピリジンジイルが可溶性な溶媒は蟻酸などの特殊溶媒に限られており、薄膜を用いる電子デバイス等への利用が加工の面で制限される。ドイツ特許2,042,605,8では、ピリジン系化合物のアルデヒド体の縮合反応によってポリピリジンジイルビニレン系化合物を合成したことを報告しているが、この方法では生成物であるポリピリジンジイルビニレンの重合度が低く不純物を多く含み、また成膜性が著しく悪い。また、実施例はピリジン-2, 6-ジイルビニレンのみであり、この実施例にしたがって合成し、電気伝導度を測定したところ 10^{-8}S/cm 以下、ナトリウム、ヨウ素ドーブ後でも 10^{-6}S/cm 以下であり、導電性高分子としての性質は持ち合わせていない。

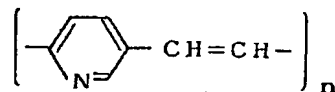
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成膜性が良好で、n型ドーピングが可能な有機導電体を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明のポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)

【化 4】

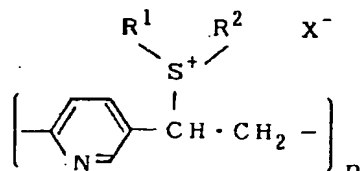


がドーピング等によって還元され、電子が電気伝導の主役を演じるn型有機導電体を与えることを見出した。ピリジン環中の窒素原子が電子吸引性であるため、n型電導になりやすいと考えられる。またこの重合体の前駆体が可溶性であり、スピンコーティング等の手法によって薄膜形成が容易であり、この前駆体を焼成することによってポリ(ピリジン-2, 5-ジイルビニレン)の薄膜を得ることができるため、単に導体としてのみならず、半導体、光学材料、帯電防止材料等、広範な機能性材料として用いることができ、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、OPC電極、修飾電極、エレクトロクロミックデバイス、有機太陽電池、有機トランジスタ等、各種の電子デバイスに有用である。

【0006】以下に本発明を具体的に説明する。本発明

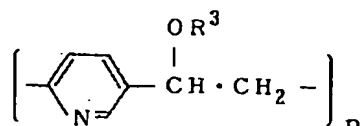
のポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）は、例えば次のような反応と置換基の脱離によって合成される。；即ち、イソシンコメロン酸を原料とし、そのエステル化、エステルの還元によるアルコール体の合成、そのアルコール体のハロゲン化、及びハロゲン化合物のスルホニウム塩化、スルホニウム塩の重合による前駆体の合成、最後に該水溶性スルホニウム塩型前駆体、

【化5】



またはその有機溶媒可溶性アルコキシ型前駆体

【化6】



の α 位の置換基の脱離によるポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）への変換からなる。

【0007】これらの反応について、ハロゲン化合物、即ち2, 5-ビス（クロロメチル）ピリジン、2, 5-ビス（ブロモメチル）ピリジン等は公知であり（例えば、ザジャーナル オブ オーガニック ケミストリー、51巻、1551～1555頁参照）、また、スルホニウム塩化、 α 位のスルホニウム塩のアルコキシによる置換、スルホニウム塩またはアルコキシの脱離反応による重合体の合成については、類似の方法（例えば、米国特許3, 401, 152）が応用できる。

【0008】即ち、2, 5-ビス（ハロゲノメチル）ピリジンのスルホニウム塩化では、このハロゲン化合物とスルフィドとを適当な溶媒中で加熱反応させる。スルフィドとしては、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、テトラヒドロチオフェンなどを使用することができる。この中で、脱離反応を考慮に入れると脱離しやすいテトラヒドロチオフェンを使用するのが好ましい。反応溶媒としては原料が溶解するものであれば特に制限はないが、反応中間体としてのモノスルホニウム塩が析出してくる溶媒は好ましくない。好ましい溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、水、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒があげられる。

【0009】反応温度は、生成物のスルホニウム塩によって異なる。加熱を必要とするが、一般的にスルホニウム塩が高温で不安定であるので、反応は30～120℃で行われる。好ましくは、50～80℃の範囲である。反応時間は温度によっても異なるが12時間以上を要する。スルフィドは2, 5-ビス（ハロゲノメチル）ピリジンに対して、少なくとも2モル以上、好ましくは3～

4モル倍程度用いる。未反応のスルフィドは結晶化による目的物の単離の時に容易に除去できる。

【0010】スルホニウム塩の重合は2通りの方法で行うことができる。一つは水系の溶液中で水溶性の塩基を反応させる方法、他の一つは有機溶媒中でアルコキシドを反応させる方法である。水系溶液中で用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムなどの水酸化テトラアルキルアンモニウム塩があげられる。塩基の量はスルホニウム塩に対して当モル量が必要である。但し塩基のモル数が多いとスルホニウム塩の脱離が進み、不溶化しやすい。従って、好ましい範囲としては1. 0～1. 5倍モル量の塩基が好ましい。

【0011】水系溶媒中では、まず水またはアルコール類及びその混合溶媒に溶したスルホニウム塩の反応溶液を所定の温度にし攪拌する。それに、所定の温度にした当モル量の塩基の水溶液をすばやく滴下する。その際、二酸化炭素の重合溶液への溶解を防止するために、不活性気体をバブリングする方が好ましい。反応温度は20℃以下で溶液が凝固する温度の範囲で行う。尚、溶液の濃度はスルホニウム塩・塩基ともに特に制限はないが、通常それぞれ0. 1～1モル程度で行う。重合は塩酸などの無機酸で中和することにより停止する。従って、重合度の制御は塩酸を加える時間で制御することができる。但し、数時間で反応はほぼ終わっており、その場合の重合度は反応温度、塩基の種類によって変化する。一般的に、反応温度が低いほど、また塩基の塩基性が強いほど最終的な重合度は高くなる。

【0012】中和に用いる酸としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の強酸の水溶液が好ましい。中和後、ゆっくりと室温まで溶液の温度を戻し、低分子量の重合体や不純物を除去するために、透析を行う。この透析時に、分画分子量の異なる透析膜を使用することにより、適当な重合度のものを分取することも可能である。通常、水溶液中で0℃、塩基として水酸化ナトリウムを使用した場合、数時間反応させることにより重合繰返し単位nが40～80の重合体が生成する。

【0013】次に、もう一つの方法として、有機溶媒中でアルコキシドと反応させるスルホニウム塩モノマーの重合法について説明する。この方法では、アルコール等の有機溶媒中に溶解した、スルホニウム塩の反応溶液を所定の温度にして攪拌する。それに所定の温度にしたアルコキシドの非水溶液を滴下する。この際水の混入を防ぐために、不活性気体中で反応させる方が好ましい。用いるアルコキシドとしては、カリウムt-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等が用いられる。アルコキシドの量はスルホニウム塩に対して当モル量以上が必要である。この場合も水系と同様に好ま

しいアルコキシドの量としては、1～1.5倍モルである。

【0014】反応に用いる有機溶媒としては、スルホニウム塩及びアルコキシドが溶解するものであれば、特に制限はない。例えば、スルホニウム塩、アルコキシドがよく溶解する溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類や、ジメチルスルホキサイド等の極性溶媒が用いられる。また、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類との混合溶媒系でも差し支えない。この場合の反応温度は20℃から-50℃の範囲である。尚、反応溶液の濃度はスルホニウム塩、アルコキシドともに特に制限はないが、通常それぞれ0.1～1モル程度で行う。

【0015】この場合の重合停止も水系と同様にアルコキシドと当モルの酸を加えることにより行う。従って、重合度の制御は場合も酸を加える時間で制御することができる。但しこの場合も一定時間以上で反応は終了しており、その場合の重合度は反応温度、塩基の種類、反応溶媒によって変化する。一般的に反応温度が低いほど、また塩基の塩基性が強いほど、最終的な重合度は高くなる。重合停止に用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの強酸の水溶液が好ましい。重合停止後、ゆっくりと室温まで溶液の温度を戻す。この場合、重合度、反応によっては副生成物や目的物が沈澱していることもある。次に低分子量の重合体や不純物を除去するために、透析（水を溶媒）を行うが、これらの沈澱物は水を加えることにより、再溶解した後に行う。このようにして、最終的に水溶性前駆体水溶液を得る。この方法では通常メタノール中で-20℃、塩基としてカリウム t -ブトキシドを使用した場合、数時間で重合繰り返し単位 n が100～200程度の重合体が生成し、水系での重合に比較して、高分子量のものが得られる。但し、この重合法ではモノマーのスルホニウム塩基の脱離も進みやすく、水系で得られるものよりも溶解性がやや悪くなる。

【0016】以上本発明の2通りの方法で得られる水溶性前駆体水溶液を溶媒のエバポレートにより適当な濃度に調節し、基板上に薄膜作成することができる。また、パターンニング等も可能である。

【0017】ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）への変換は、水溶性前駆体を加熱して α 位のスルホニウム塩基を脱離させることにより行われる。例えば100～400℃の範囲で加熱するとスルフィドとハロゲン化水素が脱離して二重結合が形成し、暗赤色のポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）が得られる。100℃以下ではスルホニウム塩基が脱離しにくく、また400℃以上ではポリマーの分解がおこる。この場合の雰囲気としては、加熱時のポリマーの酸化を防ぐため、不活性雰囲気または真空中で行う方が好ましい。加熱時

間は、温度、雰囲気などにより異なるが、通常1時間以上行われる。上記水溶性前駆体はメタノールなどのアルコールで処理することにより、 α 位のスルホニウム塩基がアルコキシ基に変換した有機溶媒可溶型の前駆体に変換することが可能である。この有機溶媒可溶性になることにより、ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の利用範囲は更に広がる。例えば、電極等の金属上に塗布する場合の、水による電極の劣化を防ぐことができる。

【0018】水溶性前駆体から有機溶媒可溶型前駆体への置換法としては、過剰の1価のアルコールと50℃以下の常圧下で長時間ゆっくりと反応させる方法がとられる。ここで50℃以上の高温になると、スルホニウム塩の脱離のみが進行し、二重結合の生成のみが起こり不溶化の原因となる。置換に用いる1価のアルコールに特に制限はないが、炭素数が多くなり過ぎるとアルコキシ基置換した前駆体からポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）への変換がおこりにくくなり好ましくない。また、同一炭素数のアルコキシ基では、ノルマル、イソ、ターシャリーの順に脱離も起こりやすい傾向にある。従って、有機溶媒可溶型前駆体に置換するためのアルコールとしては、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、ノルマルブタノール等が好ましい。実際に反応させる場合、50℃以下で用いるアルコールが液体であればアルコールに投入し、24時間以上反応させる。またアルコールが固体である場合はエーテル系溶媒などの他の有機溶媒と混合させる方法がとられる。

【0019】このようにして得られた有機溶媒可溶型前駆体は、クロロホルム、塩化メチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等のハロゲン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、 N -メチルピロリドン等の極性溶媒、蟻酸などに可溶であり、導電基板上に薄膜が作成可能であり、パターンニングも容易にできる。

【0020】この有機溶媒可溶型前駆体のポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）への変換は、水溶性前駆体と同様に、不活性雰囲気または真空中での加熱による、 α 位のアルコキシ基の脱離によって行われる。例えば、100～400℃の範囲で、窒素雰囲気中で加熱することによりアルコキシ基がアルコールとして脱離して、二重結合が形成し、暗赤色のポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）が得られる。またこのアルコキシ基の脱離反応の際、塩化水素などの酸触媒の存在下で加熱すると、脱離時間、脱離温度の低減が可能である。以上のようにして得られたポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）は不溶、不融の暗赤色フィルムとして得られ、自立性もある。また空気中に放置しても安定である。

【0021】このポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）は、導電性高分子の一般的な性質であるドーピン

グが可能である。このドーピングについては、例えば、フィジクス レビュー レター、39巻、1098頁以来多数報告されている。ドーピングには、p型ドーピングとn型ドーピングの2種類がある。p型ドーピングでは、電子受容体（酸化剤）添加により、高分子内に正孔を多数発生させ、その正孔がキャリアとなり、高導電化し、p型導電体となる。またn型ドーピングでは、電子供与体（還元剤）添加により、高分子内に電子を多数発生させ、その電子がキャリアとなり、高導電化し、n型導電体となる。

【0022】このドーピングの方法には、酸化剤や還元剤を溶液中や気相中で直接高分子に接触させる化学的方法や、高分子を電極に取り付け、電気化学的に酸化、還元させる電気化学的方法がある。ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）をドーピングする方法も一般的なドーピングの方法と同様である。例えば化学的なp型ドーピングは、ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）をヨウ素や硫酸などの酸化剤雰囲気中や塩化鉄などの酸化剤溶液中にさらすことで達成される。また化学的n型ドーピングでは、ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）をナトリウムナフタレン、ブチルリチウム等の還元剤と溶液中で反応させることにより達成される。これらの酸化剤、還元剤は、各々その酸化力、還元力が大きいものが好ましい。

【0023】電気化学的p型ドーピングはポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）を電極に担持させ、電解液、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 等のアルキルアンモニウム塩や、 LiBF_4 、 LiPF_4 、 NaPF_6 等のアルカリ金属塩の溶液中で正に印加することにより、電解液中のアニオンが高分子中に添加され達成される。

【0024】ここでこれらの塩を溶解する溶媒に特に限定はない。例えば、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、プロピレンカーボネート等のカーボネート、ニトロベンゼン、ベンゼン、ニトロメタンなどの有機溶媒や、場合によっては水、アルコールも使用できる。但し、正に印可したときの安定性を考えると、エーテル類や、アセトニトリル等のニトリル類、カーボネート類、ニトロベンゼンが好ましい。特にカーボネート類、ニトリル類が好ましい。

【0025】電気化学的n型ドーピングはポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）を同じ電極に担持させ、p型ドーピングと同様の電解液中で負に印加することにより、電解液中のカチオンが高分子中に添加され達成される。この場合の電解液に用いられる溶媒は特に限定はないが、負に印加した時の安定性を考えるとエーテル類が好ましい。

【0026】この様にして得たポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の応用は、主にそのn型電導体とい

う特性を利用した電池用電極やOPC電極、エレクトロルミネッセント素子の電荷輸送層、トランジスタ等に用いることが可能である。またその場合の製品形態としては、前駆体が可溶性であるという特徴を生かした薄膜やフィルムとして用いることができる。

【0027】以上に記述したように、ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）は、溶媒に可溶性前駆体を経由して合成でき、更に容易にポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）に変換することができるn型有機導電体であることを最大の特徴としている。

【0028】

【実施例】次に本発明の方法について代表的な例を挙げて更に具体的に説明する。

実施例1

【2, 5-ビス（クロロメチル）ピリジンのスルフォニウム塩化】2.0gの2, 5-ビス（クロロメチル）ピリジンを水80mlとメタノール20ml（水：メタノール＝8：2）の混合溶液に溶し、テトラヒドロチオフェンを4.0g（原料に対し4モル当量）加え、約50℃で24時間加熱した。溶媒除去後アセトンを加え冷却すると沈澱が生成した。アセトン除去後乾燥させると3.7g（収率93%）の2, 5-ビス（クロロメチル）ピリジンのスルフォニウム塩が得られた。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次の通りである；2.35ppm（m）（テトラヒドロチオフェンのβ位のメチレン水素）、3.60ppm（m）（テトラヒドロチオフェンのα位のメチレン水素）、4.60ppm（s）（ピリジン環5位のメチレン水素）、4.75ppm（s）（ピリジン環2位のメチレン水素）、7.70ppm（d）（ピリジン環3位の水素）、8.15ppm（d）（ピリジン環4位の水素）、8.75ppm（s）（ピリジン環6位の水素）。この物質の元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0029】【水溶性前駆体高分子の合成（1）】3.7gの2, 5-ビス（クロロメチル）ピリジンのスルフォニウム塩を100mlの水に溶解し、アルゴンでバブリングしながら0℃に冷却した。2.9gの水酸化ナトリウム（原料に対しモル当量）を100mlの水に溶解し、同様にアルゴンでバブリングしながら0℃に冷却した。1時間後両者を混合し更に4時間反応させた。反応終了後塩酸で中和した後透析した。その結果ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の前駆体水溶液を得た。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次の通りである；2.35ppm（m）（テトラヒドロチオフェンのβ位のメチレン水素）、3.60ppm（m）（テトラヒドロチオフェンのα位のメチレン水素）、4.70ppm（m）（ピリジン環2位、5位のメチレン、メチン水素）、7.70ppm（m）（ピリジン環3位の水素）、8.15ppm（m）（ピリジン

環4位の水素)、8.75ppm(m)(ピリジン環6位の水素)。この前駆体の水溶液の粘度は10.5cPs(1wt%)、17.6cPs(3wt%)であり、元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲で一致していた。

【0030】〔有機溶媒可溶型前駆体高分子の合成〕

(1)〕ポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の前駆体水溶液を透析チューブに入れ、メタノールで透析した。透析液中にメタノールに不溶のゲルが沈殿したのでこれを集め、クロロホルム中でGPC測定したところ、ポリスチレン換算で繰返し単位nが50~80の高分子体であった。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次の通りである: 3.40ppm(m)(メトキシのメチル水素)、4.70ppm(m)(ピリジン環2位、5位のメチレン、メチン水素)、7.70ppm(m)(ピリジン環3位の水素)、8.15ppm(m)(ピリジン環4位の水素)、8.75ppm(m)(ピリジン環6位の水素)。この前駆体の1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液での粘度は4.5cPs(1wt%)、8.4cPs(3wt%)であり、元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0031】〔ポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の合成(1)〕約3%(w/w)のポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の前駆体水溶液を基板に塗布し、真空中、約240℃で5時間加熱すると、基板上にポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)が形成した。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。この物質は紫外可視吸収スペクトル測定によって500nm付近に吸収が存在することが分った。また赤外吸収スペクトル測定では970cm⁻¹付近にトランス型ビニレンによると思われる強い吸収が表れた。また前駆体の重量分析/マスマスペクトルの結果、加熱によりテトラヒドロチオフェンの脱離のみが観察され、重合度nの値は変化していないことがわかった。

【0032】実施例2

〔ポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の合成(2)〕実施例1で得られた有機溶媒可溶型のポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の前駆体を基板に塗布し、塩化水素を含むアルゴン雰囲気中、約240℃で5時間加熱すると、基板上にポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)が形成した。この物質は紫外可視吸収スペクトル測定によって500nm付近に吸収が存在することが分かった。また赤外吸収スペクトル測定では970cm⁻¹付近にトランス型ビニレンによると思われる強い吸収が表れた。また前駆体の重量分析/マスマスペクトルの結果、加熱によりメトキシの脱離のみが観察され、重合度nの値は変化していないことがわかった。また、元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0033】実施例3

〔水溶性前駆体高分子の合成(2)〕3.7gの2,5-ビス(クロロメチル)ピリジンのスルフォニウム塩を100mlのメタノールに溶解し、アルゴンでバブリングしながら-20℃に冷却した。2.4gのカリウムt-ブトキシド(原料に対しモル当量)を100mlのメタノールに溶解し、同様にアルゴンでバブリングしながら-20℃に冷却し、1時間後両者を混合して更に4時間反応させた。反応終了後塩酸で中和し、100mlの水の中に加えた。その後、大部分のメタノールをエバポレートで除去して、水により透析して、ポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の前駆体水溶液を得た。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次の通りである: 2.35ppm(m)(テトラヒドロチオフェンのβ位のメチレン水素)、3.60ppm(m)(テトラヒドロチオフェンのα位のメチレン水素)、4.70ppm(m)(ピリジン環2位、5位のメチレン、メチン水素)、7.70ppm(m)(ピリジン環3位の水素)、8.15ppm(m)(ピリジン環4位の水素)、8.75ppm(m)(ピリジン環6位の水素)。この前駆体の水溶液の粘度は12.5cPs(1wt%)であり、元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。また、約2wt%が室温での飽和濃度であった。

【0034】〔有機溶媒可溶型前駆体高分子の合成〕

(2)〕〔水溶性前駆体高分子の合成(2)〕で得た前駆体高分子を実施例1と同様にメタノール処理することによって、有機溶媒可溶型の前駆体を得た。クロロホルム中でGPC測定したところ、ポリスチレン換算で繰返し単位nが100~130の高分子体であった。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次の通りである: 3.40ppm(m)(メトキシのメチル水素)、4.70ppm(m)(ピリジン環2位、5位のメチレン、メチン水素)、7.70ppm(m)(ピリジン環3位の水素)、8.15ppm(m)(ピリジン環4位の水素)、8.75ppm(m)(ピリジン環6位の水素)。1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液での粘度は4.5cPs(1wt%)、8.4cPs(3wt%)であり、元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0035】〔ポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の合成(3)〕実施例3の〔水溶性前駆体高分子の合成(2)〕で得られた約3%(w/w)のポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)の前駆体水溶液を基板に塗布し、真空中、約240℃で5時間加熱すると、基板上にポリ(ピリジン-2,5-ジイルビニレン)が形成した。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。この物質は紫外可視吸収スペクトル測定によって500nm付近に吸収が存在することが分った。また赤外吸収スペクトル測定では970cm⁻¹付近

にトランス型ビニレンによると思われる強い吸収が表れた。また前駆体の重量分析／マスペクトルの結果、加熱によりテトラヒドロチオフェンの脱離のみが観察され、重合度 n の値は変化していないことがわかった。

【0036】実施例4

〔ポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の合成（4）〕実施例3の〔有機溶媒可溶型前駆体高分子の合成（2）〕で得た有機溶媒可溶型のポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の前駆体を基板に塗布し、塩化水素を含むアルゴン雰囲気中、約240℃で5時間加熱すると、基板上にポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）が形成した。この物質の元素分析の結果は許容誤差の範囲内で一致していた。また紫外可視吸収スペクトル測定によって500nm付近に吸収が存在することが分かった。また赤外吸収スペクトル測定では970 cm^{-1} 付近にトランス型ビニレンによると思われる強い吸収が表れた。また重量分析／マスペクトルの結果、加熱によりメトキシの脱離のみが観察され、重合度 n の値は変化していないことがわかった。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0037】実施例5

〔電気化学的 n 型ドーピング〕実施例1、2、3、4で白金電極上に合成塗布（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）したポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の酸化還元電位を Li^+ を対照極、参照極として1M LiBF_4/DME 中でサイクリックボルタンメトリー法により調べた。その結果、い

ずれも1Vvs Li^+/Li 付近に Li^+ のドーピング、アンドーピングに伴う酸化還元反応が見られた。

【0038】〔電気化学的 p 型ドーピング〕実施例1、2、3、4で白金電極上に合成塗布（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）したポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）の酸化還元電位を Li^+ を対照極、参照極として1M LiBF_4/PC 中でサイクリックボルタンメトリー法により調べた。その結果、いずれも4Vvs Li^+/Li 付近に BF_4^- のドーピング、アンドーピングに伴う酸化還元反応が見られた。

【0039】実施例6

〔化学的 n 型ドーピング〕実施例1、2、3、4で合成したポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）をナトリウムナフタレンのテトラヒドロフラン溶液に8時間浸透して、その後50℃で1時間真空乾燥し、 Na^+ による n 型ドーピングを行った。このドーピングした試料の電気伝導度を4端子法によって測定した。その結果をドーピング前の試料の電気伝導度とともに下記に示す。

【0040】〔化学的 p 型ドーピング〕実施例1、2、3、4で合成したポリ（ピリジン-2, 5-ジイルビニレン）を真空中でヨウ素の蒸気に8時間さらして、その後室温で5時間真空乾燥し、ヨウ素による p 型ドーピングを行った。このドーピングした試料の電気伝導度を4端子法によって測定した。その結果を下記に示す。

【0041】

試料	ドーピング前	Naドーピング後	I ₂ ドーピング後
実施例1	$< 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$	$10^{-1}\text{S}/\text{cm}$	$10^{-2}\text{S}/\text{cm}$
実施例2	"	"	"
実施例3	"	"	"
実施例4	"	"	"

【0042】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明によれば、 p 型及び n 型ドーピングが可能な導電性高分子が得られる。さらにこの得られた高分子は、前駆体高分子が溶媒に可溶なため、成膜が容易であり、導体、半導体、光学材

料、帯電防止材料等、機能性材料として用いることができ、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、OPC電極、修飾電極、エレクトロクロミックデバイス、有機太陽電池、有機トランジスタ等、各種のデバイスへの応用が可能である。